# Substituted imidazolylmethyloxiranes and substituted imidazolylpropenes, their preparation and fungicides containing them

Patent number: DE3825586
Publication date: 1990-02-01

Inventor: SEELE RAINER DR (DE); KARBACH STEFAN DR (DE);

SAUTER HUBERT DR (DE); AMMERMANN EBERHARD DR (DE); LORENZ GISELA DR (DE);

GOETZ NORBERT DR (DE)

Applicant: BASF AG (DE)

**Classification:** 

- international: A01N43/50; C07D233/54; C07D233/68; C07D233/90;

C07D233/93; C07D405/06; C07D521/00; A01N43/48; C07D233/00; C07D405/00; C07D521/00; (IPC1-7): A01N43/50; C07D233/56; C07D233/64; C07D233/66; C07D303/02; C07D401/06; C07D405/06; C07D405/14

- european: A01N43/50; C07D233/54C2D1; C07D233/54C2D2;

C07D233/68; C07D233/90; C07D233/93; C07D405/06;

C07D521/00B1C5; C07D521/00B1D1;

C07D521/00B1E2C

Application number: DE19883825586 19880728 Priority number(s): DE19883825586 19880728

Also published as:

EP0352675 (A2 以S5098917 (A1 以S5028618 (A1 以JP2088561 (A) 足EP0352675 (A3

more >>

Report a data error he

Abstract not available for DE3825586

Abstract of corresponding document: US5028618

Substituted imidazolylmethyloxiranes and substituted imidazolylpropenes of the general formula I I where R1 and R2 are alkyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, tetrahydropyranyl, norbornyl, pyridyl, naphthyl, biphenyl or phenyl, D is oxygen or a single bond, E is H, F, Cl or Br, X, Y and Z are hydrogen, halogen, nitro, cyano, alkyl, haloalkyl, alkoxy, unsubstituted or substituted amino, unsubstituted or substituted mercapto, acyl, alkoxycarbonyl, hydroxyalkyl or substituted or unsubstituted phenyl, and acid addition salts and metal complexes thereof tolerated by plants, processes for their manufacture, and fungicides containing them.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(51) Int. Cl. 5:



DEUTSCHES PATENTAMT

(1) Aktenzeichen: P 38 25 586.3
 (2) Anmeldetag: 28. 7. 88
 (3) Offenlegungstag: 1. 2. 90

in in the state of the state of

C 07 D 233/64 C 07 D 233/66 C 07 D 233/56 C 07 D 405/14 C 07 D 401/06 C 07 D 303/02 A 01 N 43/50 // (C07D 303/02, 233:54,213:04,309:02) (A01N 43/50,43:54, 43:647,43:66,43:78, 43:82)

(7) Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

② Erfinder:

Seele, Rainer, Dr., 6701 Fußgönheim, DE; Karbach, Stefan, Dr., 6730 Neustadt, DE; Sauter, Hubert, Dr., 6800 Mannheim, DE; Ammermann, Eberhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE; Lorenz, Gisela, Dr., 6730 Neustadt, DE; Götz, Norbert, Dr., 6520 Worms, DE

Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene, ihre Herstellung und sie enthaltende Fungizide

Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der allgemeinen Formel

in welcher

R¹ und R² Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten.

D den Rest O oder - bedeutet,

Eden Rest H, F, Cloder Br bedeutet,

X, Y und Z Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls substituiertes Mercapto, Acyl, Alkoxycarbonyl, Hydroxyalkyl und gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten,

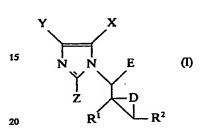
sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Fungizide.

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Fungizide sowie Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen.

Es ist bekannt, cis-2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(tert.-butyl)-3-(4-chlorphenyl)-oxiran (DE-32 18 130, DE-35 36 529) und 1-(1,2,4-Triazol-1-yl)-2-(2,4-dichlorphenyl)-pentan (C. A. Nr. 66 246-88-6) als Fungizide zu verwenden. Die fungiziden Wirkungen sind jedoch unbefriedigend.

Es wurde nun gefunden, daß substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der



10

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und C₁-C8-Alkyl, C3-C8-Cycloalkyl, C5-C8-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

D den Rest O oder - bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, C1-C3-Alkyl, C1-C3-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl substituiertes Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Acyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe eine bessere fungizide Wirkung

besitzen als bekannte Azolverbindungen.

Die Verbindungen der Formel I enthalten asymmetrische C-Atome und können daher als Enantiomere und Diastereomere auftreten. Die Gemische von Diastereomeren lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen in üblicher Weise, beispielsweise aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren. Die Racemate lassen sich bei den erfindungsgemäßen Verbindungen nach bekannten Methoden, beispielsweise durch Salzbildung mit einer optisch aktiven Säure, Trennung der diastereomeren Salze und Freisetzung der Enantiomeren mittels einer Base trennen. Als fungizide Mittel kann man sowohl die einheitlichen Diastereomere bzw. Enantiomere als auch deren bei der Synthese anfallenden Gemische verwenden.

R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> bedeuten beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, (Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Neopentyl), 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, p-Biphenyl, Phenyl, Halogenphenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Fluorphenyl, 2-Bromphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Bromphenyl, 3-Fluorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,3-Dichlorphenyl, 2,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2-Chlor-6-fluorphenyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxyphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-tert.-Butylph loxyphenyl, 2-Chlor-4-fluorphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Aminophenyl, 4-Aminophenyl, 2-Aminophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 3-Pyridyl, Tetrahydropyranyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, Norbornyl.

X, Y und Z bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylamino, Dimethylamino, Acetylamino, Diacetylamino, Methylthio, Acetyl, Methoxyacetyl, Phenyl, Halogenphenyl, Chlorphenyl, Hydroxyethyl, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten, d. h.

mindestens einer der Reste X, Y oder Z verschieden von Wasserstoff ist.

Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate, oder Dodecylbenzolsulfonate. Die Wirksamkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß es auf das Anion i. a. nicht ankommt. Die erfindungsgemäßen Wirkstoffsalze werden hergestellt durch Umsetzung der Imidazolylmethyloxirane (I) mit den Säuren.

Metallkomplexe der Wirkstoffe I oder ihrer Salze können z. B. mit Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel gebildet werden, indem man die Imidazolylmethyloxirane mit entsprechenden Metallsalzen umsetzt,

z. B. mit Kupfersulfat, Zinkchlorid, Zinnchlorid, Mangansulfat.

Die Verbindungen der Formel I, in denen D den Rest O und E den Rest H bedeutet, können z. B. hergestellt werden, indem man

a) eine Verbindung der Formel II

in weicher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe (z. B. Halogen, OH) bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III

5

20

35

55

Y X N N — Me (III)

in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom (z. B. Na, K) oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder b) eine Verbindung der Formel IV

in welcher R1, R2, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in das Epoxid überführt.

Die Reaktion a) erfolgt z. B. — falls Me ein Wasserstoffatom bedeutet — gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon, Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Alkohole wie Methanol, Ethanol, iso-Propanol, n-Butanol oder Głycol, Ester wie Essigsäureethylester, Essigsäuremethylester oder Essigsäurebutylester, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Diisopropylether, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon ferner Dimethylsulfoxid, Sulfolan oder entsprechende Gemische.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydroxid wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalicarbonate wie Natrium-, Kalium- oder Cäsiumcarbonat oder Natrium-, Kalium- oder Cäsiumhydrogencarbonat, Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumjodid oder Kaliumjodid, quaternäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid, -jodid oder -hydrogensulfat, Benzyltriethylammoniumchlorid oder -bromid oder Kronenether wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-krone-6 in Frage.

Die Umsetzung wird im allgemeinen z.B. bei Temperaturen zwischen 20 und 150°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt.

Ist Me ein Metallatom wird die Reaktion a) z. B. gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz einer starken anorganischen oder organischen Base bei Temperaturen zwischen —10 und 120°C durchgeführt. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethyl-phosphortriamid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und schließlich Sulfolan.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydride wie Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrid, Alkaliamide wie Natrium- und Kaliumamid, ferner Natrium- oder Kalium-tert.-butoxid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-triphenylmethyl und Naphthalinlithium, -natrium oder -kalium.

Für die Reaktion b) kommen z. B. als Verdünnungsmittel polare organische Lösungsmittel wie Nitrile, z. B. Acetonitril, Sulfoxide, z. B. Dimethylsulfoxid, Formamide, z. B. Dimethylformamid, Ketone, z. B. Aceton, Ether, z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran und insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z. B. Methylenchlorid und Chloroform, in Frage.

Man arbeitet im allgemeinen z. B. zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 80°C. Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßig beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

Die neuen Ausgangsverbindungen II erhält man z. B. durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine V:

$$\begin{array}{cccc}
 & CH - R^2 & (V) \\
\hline
 & R^1 & (V)
\end{array}$$

(vgl. G. Dittus in Houben—Weyl—Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, Seite 385 ff).

Die Verbindung V stellt man her, indem man Olefine der Formel IX

$$\begin{array}{c}
CH_3 \\
CH - R^2 \\
R^1
\end{array}$$

10

nach bekannten Methoden in Allylposition halogeniert oder oxidiert.

Geeignete Halogenierungsreagenzien sind N-Chlor- und N-Bromsuccinimid in halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethan oder Methylenchlorid bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C. Zur Allyloxidation verwendet man Perester wie Perbenzoesäure-tert-butylester oder Peressigsäuretert.-butylester in Anwesenheit eines Schwermetallsalzes wie z. B. Kupfer-I-chlorid oder Kupfer-I-bromid. Man arbeitet in inerten Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen 10 und 100°C.

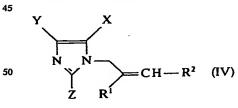
Die so erhaltenen Allylhalogenide bzw. -alkohole V werden anschließend in die entsprechenden Epoxide II (L=Halogen, OH) übergeführt. Dazu oxidiert man die Olefine V mit Peroxycarbonsäuren wie Perbenzoesäure, 3-Chlorperbenzoesäure, 4-Nitroperbenzoesäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure, Perpropionsäure, Permaleinsäure, Monoperbernsteinsäure, Perpelargonsäure oder Trifluorperessigsäure in indifferenten Lösungsmitteln, vorzugsweise chlorierten Kohlenwasserstoffen, z. B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, aber gegebenenfalls auch in Essigsäure, Essigester, Aceton oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Puffers wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Triton B. Man arbeitet zwischen 10 und 100°C und katalysiert die Reaktion gegebenenfalls z. B. mit Jod, Natriumwolframat oder Licht. Zur Oxidation eignen sich auch alkalische Lösungen von Wasserstoffperoxid (ca. 30%ig) in Methanol, Ethanol, Aceton oder Acetonitril bei 25 bis 30°C sowie Alkylhydroperoxide, z. B. tert.-Butylhydroperoxid, unter Zusatz eines Katalysators, z. B. Natriumwolframat, Perwolframsäure, Molybdänhexacarbonyl oder Vanadylacetylacetonat. Die genannten Oxidationsmittel lassen sich z. T. in situ erzeugen.

Während die so erhaltenen Epoxihalogenide II (L=Halogen) gemäß Verfahren a) sofort umgesetzt werden können, überführt man die entsprechenden Epoxialkohole II (L=OH) z. B. in reaktive Ester, die dann mit den

Verbindungen III gemäß Verfahren a) umgesetzt werden.

Die Darstellung der reaktiven Ester, die mit III umgesetzt werden können, erfolgt nach allgemein bekannten Methoden (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Band 9, Seiten 388, 663, 671). Solche Ester sind beispielsweise Methansulfonsäureester, Trifluormethansulfonsäureester, 2,2,2-Trifluorethansulfonsäureester, Nonafluorbutansulfonsäureester, 4-Methylbenzolsulfonsäureester, 4-Brombenzolsulfonsäureester, 4-Nitrobenzolsulfonsäureester oder Benzolsulfonsäureester.

Die Verbindungen V Lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Olefinsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972 Bd. V, 1b) herstellen. Die Verbindungen der Formel IV



werden z. B. erhalten, indem man

a) eine Verbindung der Formel V

in welcher R1 und R2 die oben angegebene Bedeutung haben und L eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe bedeutet, mit einer Verbindung der Formel III

65

55

60

in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung bringt, oder b) eine Verbindung der Formel VI

10

15

20

5

in welcher R1, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel VII

25

$$R^{3} - P = CH - R^{2} \quad (VII)$$

$$R^{5}$$

in der R<sup>2</sup> die gleiche Bedeutung wie in Formel I hat und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, die gleich oder verschieden sein können, den Phenylrest, den p-Carboxyphenylrest, den p-Dimethylaminophenylrest, die Dimethylamino, Piperidino- oder Morpholinogruppe, Alkylreste mit 1 bis 3-C-Atomen oder die Cyclohexylgruppe darstellen, zur Umsetzung bringt.

35

30

Die Verbindungen der Formel I, in denen E den Rest F, Cl oder Br bedeutet, können z. B. hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel VIII

40

45

$$\begin{array}{ccc}
CHO & D & R^2 \\
R^1 & (V \square)
\end{array}$$

in welcher R1, R2 und D die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III

Y X N N Me (III)

50

55

in der X, Y und Z und Me die obengenannten Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Thionylhalogenids zur Umsetzung bringt.

Die Umsetzung erfolgt z. B. gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen —30 und 80°C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Nitrile wie Acetonitril oder Propionitril, Ether wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Dimethoxyethan, Dioxan oder Diisopropylether und insbesondere Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Toluol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder entsprechende Gemische.

Die neuen Ausgangsverbindungen VIII, in denen D den Rest O bedeutet, erhält man z. B. durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine X

ung 65

$$\begin{array}{c}
\text{CHO} \\
R^1
\end{array}$$

5

15

30

40

50

(vgl. G. Dittus in Houben—Weyl—Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI, 3, Seite 38 ff).

Die Verbindungen X lassen sich entsprechend allgemein bekannten Verfahren zur Aldehydsynthese (Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983, Bd. E3) herstellen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Wirkstoffe.

### I. Herstellung der Ausgangsstoffe

#### Beispiel A

Zu einer Lösung von 85,5 g 2-Trifluormethylbenzaldehyd in 300 ml Methanol werden 8,4 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 10°C gekühlt und schnell 69 g 4-Fluorphenylacetaldehyd zugetropft, wobei die Temperatur in der Lösung 30°C nicht übersteigt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der farblosen Reaktionslösung 300 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methyl-tert-butylether ausgeschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Bei der anschließenden Destillation des verbleibenden Rückstandes werden bei 0,3 mbar und 116°C Übergangstemperatur 96 g (65%) E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-propenal erhalten.

#### Beispiel B

96 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-propenal werden in 300 ml Methanol gelöst und 2,3 ml Natronlauge (konz.) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird bei 0°C gerührt, während 27,7 g Wasserstoffperoxid (ca. 50%ig) langsam zugetropft werden, wobei die Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird sechs Stunden bei Raumtemperatur (20°C) gerührt und anschließend 5 g Natriumborhydrid zugegeben, das in wenig 10%iger Natronlauge gelöst war. Nachdem das Reaktionsgemisch 18 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 90 g (89%) cis-2-Hydroxymethyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran.

#### Beispiel C

Zu einer Lösung von 90 g cis-2-Hydroxymethyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran in 300 ml Methylenchlorid und 58 g Triethylamin werden bei Raumtemperatur 61 g 4-Methylbenzolsulfonsäurechlorid zugesetzt. Nach 24 Stunden wird das Reaktionsgemisch mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und im Vakuum eingedampft. Aus dem Rückstand erhielt man 128,4 g (95%) cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(3-trifluormethylphenyl)-oxiran, das anschließend mit Triazol weiter verarbeitet wurde.

#### Beispiel D

Zu einer Lösung von 150 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal (Darstellung analog Beispiel A) in 600 ml Isopropanol werden bei 0°C 7,3 g Natriumborhydrid gegeben, das in wenig 10%iger Natronlauge gelöst war. Nachdem das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 300 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 150,7 g (100%) E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-enol.

#### Beispiel E

103,1 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-enol werden in 700 ml Methyl-tert.-butylether gelöst und 2 ml Pyridin zugesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Stickstoffatmosphäre bei 0°C gerührt, während innerhalb von 90 Minuten 27,2 g Phosphortribromid zugegeben werden. Nach beendeter Zugabe wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt, anschließend auf 500 ml Wasser gegeben und mehrmals mit Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Man erhält aus Ethanol 77,2 g (61%) E-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en; Fp.: 68°C.

#### Beispiel F

77,2 g E-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en werden für eine Stunde auf 180°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur gekühlt und mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend werden 10 g Aktivkohle zugegeben, auf 50°C erhitzt und heiß filtriert. Man erhält aus Ethanol 26,9 g (35%) Z-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en mit dem Schmelzpunkt 73—75°C.

#### Beispiel G

10

15

20

30

35

40

50

78,2 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal werden in 300 ml Methanol gelöst und 1 ml Natronlauge (konz.) zugesetzt. Die Reaktionslösung wird bei 0°C gerührt, während 20,5 g Wasserstoffperoxyd (ca. 50%ig) langsam zugetropft werden, wobei die Innentemperatur von 30°C nicht überschritten wird. Nach beendeter Zugabe wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 100 ml Wasser zugesetzt und die entstandene Emulsion mit Methyl-tert.-butylether ausgeschüttelt. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält 52,5 g (63%) cis-2-Formyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran.

#### II. Herstellung der Endprodukte

#### Beispiel 1

55 g 4,5-Dichlorimidazol und 9,5 g Natriumhydrid (80%ige Dispersion in Mineralöl) werden in 300 ml N,N-Dimethylformamid suspendiert und bei Raumtemperatur mit einer Lösung aus 128,4 g cis-2-(4-Methylphenylsulfonyloxymethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran in 200 ml N,N-Dimethylformamid versetzt. Nach acht Stunden wird die Reaktionslösung auf Wasser gegeben und mit Methyl-tert-butylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum eingedampft. Man erhält aus Methyl-tert-butylether/n-Hexan 86,4 g (76%) cis-2-(4,5-Dichlorimidazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-trifluormethylphenyl)-oxiran mit dem Schmelzpunkt 158°C (Verbindung Nr. 1)

Entsprechend Beispiel 1 können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

#### Beispiel 2

Eine Lösung von 7,5 g Z-1-Brom-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en in 40 ml Dimethylformamid wird mit 15 g 5-Nitro-imidazol und 31 g Kaliumcarbonat versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch 24 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird 50 ml Wasser zugesetzt und mehrmals mit Methyl-tert.-butylether extrahiert; die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Man erhält aus Methyl-tert.-butylether/n-Hexan 6,7 g (81%) Z-1-(5-Nitroimidazol-1-yl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en mit dem Schmelzpunkt 161—165°C (Verbindung Nr. 1a).

Entsprechend Beispiel 2 können die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

#### Beispiel 3

Zu einer Lösung von 27,7 g 4-Imidazolcarbonsäuremethylester in 150 ml Methylenchlorid wird bei 0°C 13,1 g Thionylchlorid zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und anschließend 18,5 g cis-2-Formyl-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 12—15 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wäßrige Phase wird zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gesammelten organischen Phasen zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Man erhält aus Methyl-tert.-butylether 14,3 g (53%) cis-2-[1-(4-Methoxycarbonylimidazol-1-yl)-1-chlor-methyl]-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran mit dem Schmelzpunkt 199—203°C (Verbindung Nr. 25).

Entsprechend Beispiel 3 können die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

#### Beispiel 4

Zu einer Lösung von 30,1 g 4,5-Dichlorimidazol in 150 ml Methylenchlorid wird bei 0°C 13,1 g Thionylchlorid zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wird bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt und anschließend 17,4 g E-2-(4-Fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-propenal zugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 12—15 Stunden bei Raumtemperatur rührte, wird der Lösung 100 ml Wasser zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Die verbleibende wäßrige Phase wird zweimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gesammelten organischen Phasen zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die isolierte organische Phase wird daraufhin über Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und durch Chromatographie an Kieselgel (Essigester/n-Hexan = 9:1) gereinigt. Man erhält 24,8 g (89%) E-1-Chlor-1-(4,5-dichlorimidazol-1-yl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-prop-2-en (Verbindung Nr. 8a).

Entsprechend Beispiel 4 können die in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen hergestellt werden.

			lsomer	cis	cis	cis														cis
			Schmp./IR	158°C	Harz 1699, 1514, 1315, 1222, 1123, 771 cm <sup>-1</sup>	164-167°C										•				108-115°C
			2	H	I	H	CH3	H	H	н	H	H	H	СН	Ħ	H	H		H	Ħ
e 1		E ①	Ą	CI	CO2CH3	СН	I	N	H	. CH3	<sub>5</sub>	CO2CH,	$CH_3$	н	CN	·	C C	COCH	СН	ū
Tabelle 1	×	-Z Z Z	×	ס	Ħ	Ü	Ħ	H	NO	H	ວ	H	<sub>C</sub>	Н	н	NO2	ច	I	Ŧ	Ö
	<b>&gt;</b> ′		ш	Ħ	×	H	Ħ	Ħ	н	H	ວ	ວ	ਹ	ច	ū	ວ	B	Br	Br	I
			R <sup>2</sup>	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$2-CF_3-C_6H_4$	$2 \cdot CF_1 - C_6H_4$	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$2-CF_3-C_6H_4$	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$2 \cdot CF_1 - C_6H_4$	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF,—C,H,	2-CF3—C4H4	$2-CF_3-C_6H_4$	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF <sub>3</sub> —C,H <sub>4</sub>	2-C1—C6H4
			R!	4-F—C,H,	4-F	4-F-C,H,	4-F—C,H4	4-F-C,H,	4-F-C,H,	4-F-C,H4	4-F — C,H4	4-F — C,H4	4-FC6H4	4-FC,H,	4-F-C,H4	4-F — C,H4	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC6H4	4-F—C,H,	4-F—C <sub>6</sub> H,
			Bsp.	1	7	3	4	S	9	7	00	6	10	11	12	13	14	15	16	17

								300000000000000000000000000000000000000
Bsp.	R1	R²	Е	X	Y	2	Schmp./IR	Isomer
18	4-F—C,H	2-CI—C,H	Ħ	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Н	Harz	cis
19	4-F-C,H,	2-CI—C,H,	H	ü	CH	H	112-113°C	cis
70	4-F—C,H,	2-C1—C,H,	H	Н	H	CH,	100-103°C	cis
21	4-FC,H4	2-CI—C,H,	I	Н	CN	H	128-131°C	cis
22	4-F—C,H4	2-C1—C,H,	H	Н	NO <sub>2</sub>	H	206-208°C	cis
23	4-FC,H4	2-CI—C,H,	I	Н	CH,	H	Harz	cis
24	4-F—C,H4	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	ت ت	ວ	H	156-158°C	cis
25	4-F—C,H,	2-CI—C,H,	C	Н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	199-203°C	cis
76	4-F—C,H	2-CI—C,H,	ರ	CI	CH,	H	146-156°C	D1:D2 = 1:1
27	4-F-C,H4	2-CI—C,H,	ū	н	I	CH3		
28	4-FC,H4	2.CI—C,H,	ū	н	CN	H	20-60°C	D1:D2 = 2:1
53	4-F—C,H4	2-CI—C,H,	C	NO,	Н	Н		
30	4-F—C,H.	2-CI—C,H,	C	ж	CH,	H		
31	4-F-C,H,	. 2-C1—C,H,	Br	C	ت ت	Н	115-122°C	D1: D2 = 4:1
32	4-F—C,H,	2-CI—C,H,	Br	н	со,сн,	Н	162°C	cis
33	4-F — C,H,	2-CI—C,H,	Br	ت ت	СН	н		
34	4-F-C,H4	2-CI—C,H,	Br	н	H	СН		
35	4-F—C,H4	2-CI—C,H,	Br	н	CN	Н		
36	4-F C,H,	2.C1—C,H,	Br	N02	Н	Н		
37	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CI—C,H,	H	C	C	Н	146-148°C	cis
38	4-F—C,H	4.CI—C,H,	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	æ	138-141°C	cis
39	4-F-C6H4	4-C1—C,H,	H	ō	CH,	Ξ	124-126°C	cis
40	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CI—C,H	н	н	Н	CH3		
4	4-F—C,H,	4-CI—C,H,	H	Ŧ	CN	н		
45	4-F-C,H4	4-C1—Č <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ξ	NO <sub>2</sub>	Н	н		

						`		
Bsp.	R	R²	E	×	Ą	z	Schmp./IR	Isomer
43	4-F — C,H,	4-C1—C,H,	н	н	COCH	Ħ	127-130°C	cis
4	4-F-C6H4	4-CI—C6H4	เ	ວ	CI	н		
45	4-FC,H,	4-CI-C6H	<sub>C</sub>	H	CO,CH,	H		
46	4-F-C,H4	4-C1C6H4	ō	Ö	CH,	Ŧ		
47	4-F — C,H4	4-CI—C6H4	ວ	H	Ħ	СН		
	4-F-C,H,	4-CIC6H4	ü	H	CN	н		
49	4-F — C,H,	4-CI—C6H4	ວ	NO	н	Ή		
50	4-F-C6H4	4-CIC,H,	Вŗ	<sub>5</sub>	CI	ж		
51	4-F-C,H,	4-C1—C,H4	Вŗ	Ħ	COCH	H		
52	4-F	4-C1-C6H4	Br	ວ	$CH_{i}$	Ħ		
53	4-F-C,H4	4-CI-C6H4	Br	I	I	CH,		
54	4-F—C,H,	4-CI—C,H	Br	Н	CN	H		
55	4-F-C,H,	4-CI—C,H	Br	NO2	H	н		
26	4-F-C,H,	4-C1—C,H,	Br	H	СН	ĸ		
57	4-F—C,H,	2-CI4-FC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	ರ	Ü	Ħ	105-110°C	cis
58	4-FC,H4	2-CI-4-F-C6H3	Н	æ	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ħ	Harz	cis
59	4-F—C,H,	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	н	ū	CH3	Ħ	150°C	cis
09	4-F — C.H.	2-CI-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	Ħ	H	CH,		
61	4-F-C,H4	2-C1—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ħ	#	CN	Ħ		
62	4-F-C6H4	2-C14-FC6H3	H	NO2	H	H		
63	4-F-C6H4	2-C1-4-F-C,H,	H	H	СН	H		
49	4-F-C,H,	2-C1-4-F-C6H3	บี	ວ	ō	H	145-149°C	D1: D2 = 2:1
65	4-F-C6H4	2-C1-4-F-C6H3	ວັ	Ħ	$CO_2CH_3$	H		
99	4-F-C6H4	2-CI4-FC <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ಽ	ວ	$CH_3$	Ħ		
<i>L</i> 9	4-F — C,H,	2-C1-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ວ	I	Ħ	CH3		
		•						

Bsp.	٣-	R <sup>2</sup>	В	×	<b>&gt;</b>	2	Schmp./IR	Isomer
			,					
89	4.F—C,H4	2-C14-FC6H3	CI	Ŧ	CN	н		
69	4.F.—C,H,	2-CI-4-F-C,H3	Ü	NO2	H	н		
70	4-F—C,H4	2-CI — 4-F — C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ü	н	СН	Н		
11	4·F—C,H,	2-C1—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	CI	C	н		
72	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C1—4-F—C,H3	Br	н	CO2CH3	Ŧ		
73	4·F—C,H,	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	C	CH	H		
74	4-F—C,H4	2-C1—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	Н	н	CH,		
75	4.F.—C,H,	2-CI-4-F-C,H3	Br	Н	N U	H		
9/	4.F — C,H,	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	NO,	н	H		
77	4-F — C,H,	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	H	CH3	н		
78	4-F — C,H,	2-F—C,H,	н	c	ت ت	н		
79	4-F — C,H4	2-F—C,H4	H	Н	со,сн,	Н		
80	4-F — C,H,	2-F—C,H,	H	<sub>O</sub>	CH	H		
81	4-FC,H,	2-F—C,H,	ວ	CI	C	Н		
82	4-F — C,H,	2-F-C,H4	ت ت	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
83	4-F — C,H,	2-FC,H,	ت ت	CI	CH	Н		
84	4-F — C,H,	2-F—C,H4	B,	ü	ت ت	н		
85	4-FC,H4	2-F—C,H,	Br	Ħ	со,сн,	н		
98	4-FC,H,	2.F—C,H,	Br	H	CH,	I		
87	4-F-C,H4	4-F-C,H	H	<sub>C</sub>	ü	H		
88	4-F-C,H,	4-FC,H,	H	Ħ	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	ж		
68	4-F — C,H,	4-FC,H,	н	Ü	$CH_3$	н		
06	4-F-C,H4	4-F—C,H,	H	H	СН,	H		
91	4-FC,H,	4-F-C6H4	ō	<sub>U</sub>	<sub>C</sub>	Ŧ		
.92	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	C	Н	со,сн,	н		

Bsp.	R¹	R <sup>2</sup>	ш	×	¥	2	Schmp./IR	Isomer.
93	4-F-C6H,	4-F-C,H,	ວັ	c C	СН,	н		
94	4-F-C,H	4-F — C,H4	ت ت	Ħ	CH,	<b>#</b> .		
95	4-F-C,H,	4-F — C,H,	Ŋ,	ū	CI	н		
96	4-F—C,H,	4-F	ğ	Ħ	сосня	H		
62	4-F—C,H4	4-FC6H4	Br	ರ	CH,	н	-	
86	4-F-C,H4	4-F-C,H,	Вŗ	н	CH,	H		
66	4-FC,H4	2,4-F <sub>2</sub>	Н	ບ	ີ	H	Harz	cis
100	4-FC,H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	Н	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	141-144°C	cis
101	4-FC,H4	$2,4-F_1-C_6H_3$	Н	ت ت	CH,	H	144-147°C	cis
102	4-FC6H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	н	H	COCH,	H	Harz	cis
103	4-FC6H4	$2,4-F_1-C_6H_1$	H	Н	H	CH,		
104	4-F-C6H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	ວັ	ü	Ö	H		
105	4-FC6H,	2,4-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ರ	н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
106	4-F—C,H,	$2,4-F_2-C_6H_3$	<sub>ರ</sub>	ರ	CH,	H		
107	4-FC,H,	$2,4-F_2$ — $C_6H_3$	Ü	×	CH,	Ħ		
108	4-F-C6H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	ü	H	. н	$CH_{j}$		
109	4-FC6H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	Br	<sub>D</sub>	C	H		
110	4-F-C,H,	2,4-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	н	CO,CH,	H		
111	4-F—C,H,	2,4-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Вŗ	<u></u>	СН3	H		
112	4-FC,H,	$2,6-F_2$ — $C_6H_3$	H	ວ	ū	н	131-132°C	cis
113	4-F — C,H4	2,6-F <sub>1</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	Ŧ	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	Harz	cis
114	4-F-C,H,	$2,6-F_1-C_6H_3$	H	ວ	CH,	Ħ		
115	4-F-C6H4	2,6-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	H	COCH	Ħ	Harz	cis
116	4-F-C6H4	2,6-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ວ	Н	CO2CH3	I		
117	4-F-C,H4	2,6-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ರ	ū	CH3	H	-	

	5-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	E Br	l l	× 5	ح ا	Z	Schmp./IR	Isomer
2,6-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>		Br		Ξ.	СО2СН	H		
$2,6-F_2$ — $C_6H_3$		Вŗ		H	H	CH,		
$4 \cdot F - C_6 H_4$ $2, 4 \cdot C_1 - C_6 H_3$ H		Ξ		ت ت	ũ	I		
$4 \cdot F - C_6 H_4$ $2, 4 \cdot C_1 - C_6 H_3$ H		H		н	$CO_2CH_3$	н		
$4 \cdot F - C_6 H_4$ $2, 4 \cdot C I_1 - C_6 H_3$ H		H		CI	СН	H		
$4 \cdot F - C_6 H_4$ $2, 4 \cdot C_{12} - C_6 H_3$ C1		C		ت ت	C	н		
	Ö			н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
	н, сі			ت ت	CH3	X		
$4-F-C_6H_4$ $2,4-Cl_3-C_6H_3$ Br	Br			<u></u>	CI	H		
	Br			H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
Br	Br			ت ت	CH,	Η		
I	I			5	CI	Н		
Н	Н			×	сосн	H		
<b>±</b>	<b>±</b>			CI	CH,	H		
$4 \cdot F - C_6 H_4$ 2.0CH <sub>3</sub> - C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> H		H		H	CH,	H		
H	H			Н	н	CH		
H	H			H	CN	H		
H	H			N02	н	H		
ij	ij			ت ت	ō	Ξ	146-149°C	cis
	Ü			Œ	CO2CH,	Ξ		
ij	ij			$\ddot{z}$	CH,	н		
ū	ū			H	CH,	Ħ		
		ご		H	H	CH,		
		ご		H	CN	н		

	i							
Bsp.	RI	R²	ш	×	Y	2	Schmp./IR	Isomer
143	4-FC,H,	2-OCH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	NO <sub>2</sub>	Н	Н		
144	4-F-C,H4	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Ö	C	Ŧ	Harz	D1:D2=3:1
145	4.F.—C,H,	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H	CO,CH,	H		
146	4.F—C,H,	2-0CH3—C6H4	Br	ت ت	CH,	н		
147	4-F—C,H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	ü	ō	н		
148	4-F-C,H,	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	Ħ	сосни	H		
149	4-FC6H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>5</b> ,	CH,	H		
150	4-F-C,H,	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	x	#	СН	Ŧ		
151	4-FC6H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	н	H	н	CH		
152	4-F-C6H4	4-OCF3-C6H4	H	Ħ	CN	Ħ		
153	4-F-C,H,	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ü	5	CI	Ħ		
154	4-FC6H4	4-0CF3—C6H4	ວັ	H	CO2CH,	H		
155	4-FC,H,	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ວ	c C	СН	Ξ		
156	4-F-C6H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ວັ	H	CH3	Ξ		
157	4-F—C,H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	:	ü	H		
158	4.F.—C,H,	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H	CO2CH	н		
159	4·F—C,H4	4-0CF,C,H,	Br	Ö	СН,	I		
160	4-F-C,H4	4-0CF3-C6H4	Br	<b>.</b>	СН,	H		
191	4-F—C,H,	C,H,	H	<u></u> 5	ວ	H		
162	4-F—C,H,	C,H,	Ŧ	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
163	4-F-C,H,	C,H,	H	<sub>C</sub>	$CH_3$	I		
164	4-F-C,H,	C,H,	H	н	CH3	H		
165	4-F	C,H,	ວ	Ü	Ü	н		
166	4-FC6H4	C,H,	ū	H	CO2CH3	H		
167	4-F — C,H,	$C_bH_s$	ວັ	ü	CH,	н		

Bsp.	Rl	R <sup>2</sup>	ш	×	>	2	Schmp./IR	Isomer
168	4-FC,H,	C,H,	ぃ	н	CH,	H		
169	4-F-C,H,	C,H,	Br	ü		Ξ		
170	4-F—C,H,	C,H,	B	H	CO <sub>2</sub> CH,	I		
171	4-F-C6H4	C,H,	Br	Ü	СН	Н		
172	4·F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C,H,	ğ	н	CH	H		
173	4-F C,H,	Cyclohexyl	Ħ	ū	CI	H	2929, 1513, 1253, 837 cm <sup>-1</sup>	cis
174	4-F—C,H	Cyclohexyl	H	н	со,сн,	H		
175	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cyclohexyl	Н	Ü	CH,	I		
176	4.F—C,H,	Cyclohexyl	ರ		ت ت	H		
177	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cyclohexyl	ె	н	CO,CH,	Ξ		
178	4-F—C,H,	Cyclohexyl	సె		CH	H		
179	4-F-C6H4	Cyclohexyl	В	IJ	っこ	H		
180	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cyclohexyl	æ	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
181	$C_bH_s$	2-CI—C,H,	H	CI	ü	H	124-128°C	cis
182	C,H,	2-CI—C,H,	H		CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Ξ	Harz	cis
183	C,H,	2-CI—C,H,	H		CH3	Н	142°C	cis
184	C,H,	2-CI—C,H	H		H	CH,	2°06-68	cis
185	C,H,	2-CI—C,H	H		CN	Н	105-110°C	cis
186	C,H,	2-CI—C,H	Ŧ	NO <sub>2</sub>	Ħ	H	200°C	cis
187	C,H,	2-CI—C,H	Ŧ		CH,	Н	91-95°C	cis/trans = 1.5 · 1
188	C,H,	2-CI—C6H	ວ	CI	<sub>S</sub>	H		
189	C,H,	2-CI—C,H	ວ	н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
190	C,H,	2-CI—C,H	ວ	C	CH <sub>3</sub>	Н		
191	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-CI—C,H	ğ		CI	H		
192	C,H,	2-CI—C,H,	Br	н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		

Bsp.	RI	R²	я	×	¥	7	Schmp./JR	Isomer	
193	C,H,	$C_6H_5$	Ħ	כ	5	H			
194	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C,Hs	н	H	CO2CH3	H			
195	C,H,	C,H,	ວ	ວ	ü	H			
196	$C_6H_5$	C,Hs	ວ	Н	CO2CH	H			
197	C,H,	C,H,	Вŗ	ప	ü	H			
198	$C_6H_5$	C,H,	Br	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H			
199	C,H,	4-C1C6H4	н	<sub>C</sub>	CI	H			
200	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CI—C6H4	ū	ວ	ū	H			
201	C,H,	. 4-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Ü	cī	H			
202	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,4-C1,C4H3	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>#</b>			
203	C,H,	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ວັ	రె	ci Ci	Ħ			
204	$C_sH_s$	2,4-Cl <sub>2</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	ວັ	CH,	I			
205	$C_6H_5$	4-NO <sub>2</sub> — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ħ	ت ت	Ü	H			
206	C,H,	3-NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	CH,	H			
207	C,H,	Cyclohexyl	H	CH <sub>3</sub>	ü	Ħ			
208	4-CI—C,H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	ü	C	H			
509	4-C1C6H4	C,Hs	Ö	IJ	Ü	H			
210	4-CI-C6H4	C,H,	Br	Ħ	СН	H	•		
211	4-CIC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-C1—C6H4	H	ರ	C	H			
212	4-C1—C6H4	4-C1C6H4	ວັ	ວ	Ö	Ħ			
213	4-CI—C,H,	4-CIC,H4	Br	H	н	CH			
214	4-C1—C6H4	2,4-Cl,—C,H3	H	5	C	Ħ			
215	4-CI—C6H4	2,4-C1,C,H3	ū	<del>ت</del>	ō	H			
216	4-C1-C,H4	4-FC6H4	ວ	ರ	ū	Ή	-		
217	4-CI—C,H	4-F—C,H4	H	Ç	ರ	H			

Bsp.	-Z-	R <sup>2</sup>	ш	×	<b>&gt;</b>	2	Schmp./IR	Isomer
218	4-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F	Br	H	CO,CH,	Н		
219	4-CI—C,H,	2-F—C,H,	H	C	ū	æ		
220	4-C1—C,H,	2-F-C,H4	Ü	CI	CI	H		
221	2-CI—C,H,	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Ü	C	H		
222	2-C1—C,H,	2-CI—C,H,	5	C	CI	н		
223	2-C1—C,H4	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	Н	СН	H		
224	2-C1—C,H,	2.F—C,H,	I	CI	C	н		
225	2-C1—C,H,	2-F—C,H,	ŭ	ü	ت ت	н		
226	2-C1—C,H,	4-C1—C,H,	H	ü	Ü	H		
722	2-C1—C,H,	4-C1—C,H,	ت ت	<u></u>	Ü	H		
228	2-F—C,H,	2-CI—C,H,	Ŧ	ij	CI	Н	87-94°C	cis: trans = 3:1
229	2-F—C,H4	2-C1—C,H,	ت ت	H	СН	н		
230	2-F—C,H,	4-F—C,H,	H	Ö	CI	н		
231	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC,H,	5	C	C	н		
232	2-F—C,H,	4-CI—C,H,	H	ت ت	C	Н		
233	2-F—C,H,	4-C1C,H,	ت ت	ü	C	н		
234	2,4-Cl,—C,H,	2-CI—C,H,	н	Ħ	CH <sub>3</sub> .			
235	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-C1—C,H,	5	ت ت	C	н		
236	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-CI—C,H,	H	×	Н	СН		
237	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-C1C6H4	ರ	CI	CI	Н		
238	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-C1,—C,H,	Н	ت ت	CI	H		
239	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C	<del>ت</del>	CI	H		
240	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-F—C,H	Н	Ħ	со,сн,	Н		
241	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-FC,H4	В	5	СН,	Н		
242	Cyclohexyl	C,H,	н	CI	CI	н		

Bsp.	<b>8</b>	. R <sup>2</sup>	ш	×	Υ	7	Schmp./IR	Isomer.
243	Cyclohexyl	C,H,	ō	H	CN	H		
244	Cyclohexyl	C,H,	Br	H	н .	CH,		
245	Cyclohexyl	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ξ	ō	ü	н		
246	Cyclohexyl	2-CI-C6H	ວ	పె	ü	Ħ		
247	Cyclohexyl	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	H	CH,	<b>E</b>		
248	Cyclohexyi	4-C1C,H4	H	ວ	C	H		٠
249	Cyclohexyi	4-C1—C,H4	ວ	$\ddot{c}$	ū	H		
250	Cyclohexyl	2,4-Cl <sub>2</sub> —-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	H	CO1CH	Ħ		
251	Cyclohexyl	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ວ	<b>X</b>	COCH	ж		
252	Cyclohexyl	2-FC6H4	×	H	сн	H		•
253	Cyclohexyl	2-FC6H4	ວັ	NO2	H	Ħ		
254	Cyclohexyl	4-F-C,H,	I	5	ü	H		
255	Cyclohexyl	4-F-C,H,	ರ	ວ	C	H		
256	Cyclohexyl	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B.	ü	ü	#		
257	Cyclohexyl	1	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
258	Cyclohexyl	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ວັ	ວ	ū	Ħ		
259	Cyclohexyl	1	Br	CI	СН3	H		
260	tenC,H9	C,H,	×	н	H	CH,		
261	tentC4H9	. C,H,	ວ	C	ü	н		
262	tertC4H9	2-C1—C,H4	Ħ	ວ	Ü	Ħ		
263	tertC4H9	2-CI—C,H,	ฉ	ວ	CH	I		
264	tenC4H9	4-CIC,H4	Ħ	ວ	Ö	Ħ		
265	tertC4H9	4-C1—C,H,	Ħ		CO,CH,	Ħ		
566	tenC4H9	4-C1C,H,	I	C	CH,	н		
267	tenC,H,	4-CI—C,H,	Ħ	H	CH3	I		

Bsp.	R'	R <sup>2</sup>	ய	×	¥	2	Schmp./IR	Isomer
268	tenC4H,	4-C1—C,H,	н	н	H	СН		
269	tenC.H,	4-C1—C,H4	Ü	C.	CI	н		
270	tenC4H,	4-CIC,H4	C	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
27.1	tenC4H,	4-CI—C,H,	ū	C	CH <sub>3</sub>	H		
272	tenC4H9	4-CI—C,H,	ū	Н	СН	H		
273	tertC4H9	4.CI—C,H,	C	H	H	CH <sub>3</sub>		
274	tenC.H,	4-CI—C,H,	Br	<sub>C</sub>	CI	Ŧ		
275	tertC4H,	4-C1—C,H	Br	H	.CO2CH3	H		
276	tertC4H9	4-CI—C,H,	Br	ü	CH,	I		
772	2,4-C1 <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-CI—C,H,	н	ü	CI	H		
278	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2-CI—C,H,	ü	н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Н		
279	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-C1C,H,	H	ວ	ü	н		
280	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-Cl—C,H,	C	ت ت	C	H		
281	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C	C	C C	I		
282	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Н	H	CH,	I		
283	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4-FC,H4	н	C C	$CH_3$	Ξ		
284	2,4-Cl <sub>1</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>1</sub>	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	H	æ	CH,		
285	4-Br-C,H4	4-C(CH <sub>1</sub> ),—C,H,	н	Ħ	CH <sub>3</sub>	н		
286	2-0CH3C6H4	2-CI—C,H,	H	<sub>D</sub>	C	H		
. 287	2-0CH3-C6H4	4-C1—C,H,	ü	H	CO,CH,	H		
288	2-0CH3—C6H4	2-C <sub>10</sub> H,	·H	C	CI	H		
289	2-0CH3—C6H4	4-F—C,H4	H	н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
290	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-F—C,H4	H	CI	CI	H		
291	2-C <sub>10</sub> H,	2-CI—C,H	н	C	5	н		
292	2-C <sub>10</sub> H,	4-F—C,H4		Ü	ij	H		

Bsp.	Rl	R²	П	×	γ.	Z	Schmp./IR	Isomer
293	4-F-C,H4	2-C1—C,H,	Ħ	н	сосн	CH3	130-131°C	cis
294	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C,H,	ರ	H	COCH	СН		
295	4-F-C6H4	2-C1—C,H,	æ	н	сосн	CH,	-	
296	4-F-C,H4	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ţ	c C	<sub>D</sub>	Ħ		
297	4-FC6H4	2-C1—C,H,	ĹĽ	C	СН	H		
298	4-F-C,H4	2-CI—C,H,	щ	ວ	ご	Ħ		
299	4-F-C6H4	2-C1—C,H	Œ	н	CN	н		
300	4-F-C.H.	4-CI—C,H,	ᄄ	CI	Ü	н		
301	4-F-C,H4	4-C1C6H4	Œ	Ö	СН,	Ħ		
302	4-F-C,H,	2-C1—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ᄕ	<u></u>	c C	I		
303	4-F-C,H4	2-F-C,H	, (II,	Ħ	CN	H		
304	4-F-C6H4	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	н	ວ	CH,	I		
305	4-FC,H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	· [12.	<sub>D</sub>	ರ	H		
306	4-F-C6H4	$2,6-F_2-C_6H_3$	ĹĽ,	ರ	ت ت	H		
307	4-FC,H4	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ĬŦ,	Ħ	сосн	CH,		-
308	4-FC,H4	2-0CH3-C6H4	ĹŢ.	ر ت	CI	I		
309	4-F-C,H4	4-0CH3—C6H4	ĬŢ,	H	CN	H		
310	4-F-C6H4	C,H,	Ĺ	ت ت	CH,	Ħ		
311	4-F-C,H4	Cyclohexyl	<u>II</u> 4	ರ	ت ت	H		
312	C,H,	4-CI—C,H,	Ľ.	ü	Ü	Ħ		
313	4-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Œ	ŭ	СН	н		
314	Cyclohexyi	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ĭĽ.	Ü	ົວ	H		3.
315	4-FC,H,	2-CI—C,H4	H	H	COCH	H	Harz	cis
316	4-F-C,H,	2-CI—C,H	H	COCH	CH,	H	136-141°C	cis
317	4-F-C,H4	2-C1—C,H,	Ħ	Ħ	Phenyl	Ħ	Harz	D1: D2 = 2:1
318	4-F-C,H,	2-CI—C,H,	H	æ	H	Phenyl		

		Isomer	2	7	7	Z/E = 6:1	Z/E = 3:2	2	7	ш		ш							
		Schmp./IR	161-165°C	132-135°C	84-89°C	99-108°C	Harz	1603, 1509, 1228, 846, 830, 759 cm <sup>-1</sup>	93-95°C	1603, 1510, 1470, 1233, 847, 753 cm <sup>-1</sup>		172-175°C							
		2	Ξ	H	H	Ŧ	H	СН	н	H	Н	H	H	н	Н	н	I	H	Ξ
	E CH — R <sup>2</sup>	γ	Н	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CI	CN	CH,	H	CH,	Ü	CH,	ü	CH <sub>3</sub>	Ü	ij	Ü	со,сн,	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	COCH
Tabelle 2	$\begin{array}{c c} x & x \\ \hline x & x \\ \hline \end{array}$	×	NO <sub>2</sub>	Ξ	C	H	ij	H	H	ō	Ü	Ü	ರ	ū	ū	Ü	Ŧ	I	I
	*	Е	H	н	H	H	H	н	Н	Ö	ວ	Br	ğ	H	ū	Br	H	Ö	B
		R <sup>2</sup>	2-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C1—C,H,	2.CI — C,H,	2-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CI—C,H4	4-CI—C,H4	4-CIC,H4	2,4-C1,C6H3	2,4-C1,	2,4-Cl,—C,H,
		R¹	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC6H4	4-F-C,H	4-F—C,H	4-F—C,H	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C,H,	4.F—C,H4	4-F—C,H,	4-FC,H,	4-F-C,H,	4-F-C,H	4-F—C,H,	4-F—C,H,	4-F—C,H,	4-F-C,H4	4-F-C,H,
		Bsp.	la	2a	3а	4.8	5а	6а	7a	88 83	9в	10a	11a	12 a	13 a	14a	15 a	16a	17a

Bsp.	R	R²	ш	×	٨	Z	Schmp./IR	Isomer
18a	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—4-F—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	н	כו	Ü	<b>=</b>		
19a	4-F-C,H4	2-C14-FC6H3	ວ	ວ	ü	Ħ		
20 a	4-F-C,H4	2-C1-4-F-C6H3	Br	ರ	C	Ħ		
21a	4-F—C,H,	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	NO <sub>2</sub>	н	Ξ		
22 a	4-F — C,H,	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	CO,CH,	H		
23 a	4-FC6H4	2-CF3—C6H4	Ħ.	<b>5</b> .	ວັ	æ	1126, 768 cm <sup>-1</sup>	E/Z = 2:1
24 a	4-F — C,H,	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Ħ	C	×		
25a	4-FC6H4	2-CF3C6H4	H	ō	$CH_3$	ľ	1510, 1316, 1167, 1123, 769 cm <sup>-1</sup>	E/Z = 2:1
26a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ħ	н	H	CH3		
27 a	4-FC,H4	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	#.	CH,	H		
28a	4-F—C,H,	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ö	Ü	CI	H		
29 a	4-F — C,H,	2-CF3—CsH4	ວ	H	COCH	¥		
30a	4-F — C,H,	2-CF3—C6H4	ວ	ວ	CH,	Ħ		
31a	4-F-C,H4	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Вŗ	ວັ	ü	Ħ		
32a	4-FC,H4	2-CF3—C6H4	Br	ວ	CH,	Ħ.		
33a	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CF3—C6H4	Br	H	CO2CH3	н		
34a	4-F—C,H,	4-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	ວັ	IJ.	H		
35 a	4-F—C,H,	4-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C	Ħ	$CO_2CH_3$	H		
36а	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	<sub>C</sub>	CH3	X	•	
37a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	ວ	CI	ĸ		
38a	4-F — C,H,	2-F-C6H4	H	ວ	CH,	I		
39 a	4-F-C,H,	2-F-C6H4	ວ	ວ	Ü	H		
40a	4-F—C,H	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ū	Ħ	CO2CH	H		
41a	4-F-C,H	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	В	C	ij	H		

Bsp.	R	R²	Э	×	Y	Z	Schmp./IR	Isomer
42 a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-F—C,H,	Br	Ü	CH3	H		
43 a	4-F-C6H4	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	ij	CI	н		
448	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC,H4	H	I	CO,CH,	æ		
45a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-F-C6H4	ರ	ت ت	Ü	H		
46a	4-F-C6H4	4-FC6H4	ō	H	CO,CH3	н		
47a	4-F — C,H,	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	ü	C	×		
48 a	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-C1—C,H	Br	H	CO,CH,	н		
49a	4-FC6H4	$2,4-F_2-C_6H_3$	H	ū	C	Ħ		
50a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$2,4-F_2-C_6H_3$	H	Ħ	со,сн,	н		
51a	4-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2,4-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	ū	5	C	I		
52a	4-F—C,H,	2,4-F <sub>1</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>1</sub>	Ü	Ħ	CO,CH,	H		
53 a	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	$2,4-F_2-C_6H_3$	Br	C	Ü	H		
54a	4.F—C,H,	$2,4-F_2-C_6H_3$	Вг	н	со,сн,	Ħ		
55a	4.F—C,H,	$2,6-F_2-C_6H_3$	H	ü	Ü	H		
56a	4-F—C,H,	2,6-F <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ħ	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H		
57 a	4-F-C,H,	$2,6-F_2-C_6H_3$	ü	ວັ	CI	H		
58a	4-F—C,H,	$2,6-F_2-C_6H_3$	C	H	со,сн,	Ξ		
59a	4-F-C,H,	$2,6-F_2-C_6H_3$	Br	ō	CI	Н		
60а	4.F—C,H,	$2,6-F_2-C_6H_3$	Br	н	сосня	H		
61a	$4-F-C_6H_4$	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ħ	ü	Ü	H	Harz	E/Z = 3:1
62а	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ħ	ū	CH,	Ŧ	1599, 1509, 1248, 1225, 754 cm <sup>-1</sup>	E/Z = 3:1
63 а	4-F—C,H	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	H	CN	н	Harz	E/Z = 3:1
64 в	4-F — C,H,	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	¥	СН,	Ŧ	1599, 1509, 1247, 754 cm <sup>-1</sup>	E/Z = 3:1

-							7 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -	-
Bsp.	R	R <sup>2</sup>	3	×	¥	7	Schmp./1K	IDIIIO41
65а	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.0CH3-C6H4	æ	н	со,сн,	Ħ	1720, 1509, 1248, 1116, 755 cm <sup>-1</sup>	E/Z = 3:1
66 в	4-F — C,H,	2-0CH,—C,H,	ె	ວ	C C	Н		
67a	4-F-C6H4	2-0CH3—C4H4	Br	Ħ	со,сн,	н		
68 а	4-FC6H4	4-OCF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CI	CI	H		
69 в	4-F-C6H4	4-0CF3—C6H4	ວ	ວ	CI	ж		
70 a	4-F-C6H4	4-0CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Br	CI	CI	Ŧ		
71a	4-FC,H4	C,H,	五	ü	CI	H		
72 a	4-FC,H4	C,Hs	CI	I	сосни	H		
73 a	4-F — C,H4	Cyclohexyl	Ħ	C	CI	н		
74a	4-F — C,H4	Cyclohexyl	C	Ŧ	CH,	н		
75a	C,H,	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	ت ت	C	<b>H</b>		
76a	C,H,	C,H,	ວ	H	н	CH3		
77a	C,H,	C,H,	Br	I	со,сн,	H		
78a	C,H,	4-C1—C,H,	H	ರ	ü	H		
79 a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C1—C,H4	ū	ರ	Ü	н		
80a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Br	H	CO2CH3	н		
81a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC,H,	H	ວ	ō	H		
82a	$C_bH_s$	2-F—C,H4	H	ü	CI	н		
83 a	4-CIC6H4	C,H,	н	ວ	C	H		
84a	4-CI—C,H4	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ħ	ວ	Ü	Ħ		
85a	4-CI—C,H4	2-C1—C,H4	c	ü	Cī	#		
86a	4-CI—C6H4	2,4-C1,	Br	H	CH,	H		
87a	4-CI-C6H	4-F-C,H,	H	C	Ü	H		
88 a	4-CIC6H4	2-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ξ	ວ	ō	н		
89a	2-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C1—C,H,	Ŧ	ū	రె	Ħ		

Bsp.	R¹	R <sup>2</sup>	3	×	<b>&gt;</b>	Z	Schmp./IR	Isomer
90 a	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-FC,H,	×	ü	Ü	H		
91 a	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C,H,	ū	ū	Ū	I		
92 a	2.F—C,H,	2-FC,H,	Н	ü	Ü	I		
93 a	2-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC,H4	Br	ū	Ü	Н		
94a	2-F-C,H4	4.F—C,H4	H	ü	ū	H		
95a	Cyclohexyl	2-CI—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	I	ü	Ü	Ξ		
96 a	Cyclohexyl	4-CI—C6H4	ü	ü	Ü	H		
97 a	Cyclohexyl	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Н	ū	C	H		
98 a	4-F—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-CI—C6H4	Œ,	СН	٠. ت	H		
99 a	4.F—C,H4	2-CI—C6H4	ĹŦ.	ü	ō	H		
100a	4-F—C6H4	4-C1—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ഥ	ж	CN	H		
101a	4-F—C6H4	2,4-C1,C,H,	ш	H	CN	I		
102 a	4-F-C6H4	2-CI-4-F-C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Ľ	ວ	CI	H		
103 a	4-F-C6H4	2-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ľ	CH3	C	н		
104 a	4-F-C,H,	4-CF <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Ľ.	<sub>D</sub>	CI	H		
105 a	4-FC,H4	2-F — C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ഥ	H	CH,	Н		
106a	4-FC,H,	4-F — C,H,	Ľ	ರ	ō	H		
107 a	4-F — C,H,	$2,4-F_1$ — $C_6H_3$	Ľ.	H	CO,CH,	H		
108a	4-F—C,H,	2-0CH <sub>3</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ī	Ξ	сосн	Ŧ		
109 а	4-F—C,H4	$4.0 \text{CF}_3 - \text{C}_6 \text{H}_4$	(I.,	ü	Ü	Н		
110a	C,H,	4-CI—C.H.	ĹĽ	ט	ij	I		

#### 38 25 586 DE

Die neuen Verbindungen zeichnen sich, allgemein ausgedrückt, durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathologenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Rasen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, Weinbau sowie Gemüse wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

10 Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben,

Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthosporium-Arten an Getreide,

Septoria nodorum an Weizen,

Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen, Gerste,

Pyricularia oryzae an Reis,

Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,

Plasmopara viticola an Reben,

Alternaria-Arten an Gemüse und Obst.

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z. B. Xylol), chlorierte Aromaten (z. B. Chlorbenzole), Paraffine (z. B. Erdölfraktionen), Alkohole (z. B. Methanol, Butanol), Ketone (z. B. Cyclohexanon), Amine (z. B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z. B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z. B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z. B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und

90 Gew.-% Wirkstoff.

55

60

65

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha. Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden, z. B. gegen Paecilomyces variotii.

Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

L Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist. II. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10

Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 17 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew. Teilen Isobutanol, 20 Gew. Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung Nr. 19 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des

Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.  V. 80 GewTeile der Verbindung Nr. 1 werden mit 3 GewTeilen des Natriumsalzes des Diisobutylnaphthalin-a-sulfonsäure, 10 GewTeilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 GewTeilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.  VI. 3 GewTeile der Verbindung Nr. 3 werden mit 97 GewTeilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man	(,
erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew% des Wirkstoffs enthält. VII. 30 GewTeile der Verbindung Nr. 17 werden mit einer Mischung aus 92 GewTeilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 GewTeilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit. VIII. 40 GewTeile der Verbindung Nr. 19 werden mit 10 GewTeilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 GewTeilen Kieselgel und 48 GewTeilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige	10
Dispersion.  IX. 20 GewTeile der Verbindung Nr. 1 werden mit 2 GewTeilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 GewTeilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 GewTeilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 GewTeilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.	1:
Die erfindungsgemäßen Mittel können in diesen Anwendungsformen auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, wie z. B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.	20
Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken. Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:	25
Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat,	30
Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),	35
N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid;  Nitroderivate, wie  Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,	40
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;	45
heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,	50
2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,	55
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,	60
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydroazano)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid,	65

#### 38 25 586 **A**1 DE

8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2.3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilin, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsaureanilid, 2.5-Dimethyl-furan-3-carbonsāurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesāure-anilid, 2-Iod-benzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclodedecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol,  $\alpha$ -(2-Chlorphenoxy)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, sowie verschiedene Fungizide, wie

Dodecylguanidinacetat,

3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid,

Hexachlorbenzol,

DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,

DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-[3,5-Dichlorphenyl(-5-methyl-5-methoxymethyl]-1,3-oxazolidin-2,4-dion,

3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,

N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid,

2-Cyano-[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,

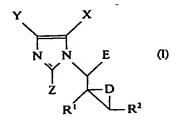
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,

2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,

N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol.

#### Patentansprüche

1. Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der allgemeinen Formel I



in welcher

50

55

60

65

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

D den Rest O oder - bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

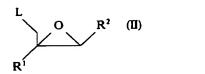
X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $C_1-C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_3$ -Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $C_1-C_3$ -Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch  $C_1-C_3$ -Alkyl substituiertes Mercapto,  $C_1-C_3$ -Acyl,  $C_1-C_3$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_3$ -Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

sowie deren für Pflanzen verträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe.

2. Substituierte Imidazolylmethyloxirane und substituierte Imidazolylpropene der allgemeinen Formel I, in denen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die Phenylgruppe bedeutet, welche unsubstituiert oder durch einen oder zwei Substituenten substituiert ist, die Fluor, Chlor, Brom oder die Trifluormethylgruppen bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolylmethyloxirane der Formel I gemäß Anspruch 1, in der D den Rest O und E den Rest H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel II



in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und L eine nukleophil substituierbare Abgangsgruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel III



15

20

35

50

in der Me ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder eine Trimethylsilylgruppe bedeutet und X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt oder

b) eine Verbindung der Formel IV

in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in das entsprechende Oxiran überführt und die so erhaltenen Verbindungen gegebenenfalls in ihre Salze mit für Pflanzen verträglichen Säuren überführt.

4. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolylpropene der Formel I gemäß Anspruch 1, in der D den Rest — und E den Rest H bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der Formel V

$$\begin{array}{c}
L \\
R^1
\end{array}$$
CH-R<sup>2</sup> (V)

in der R1, R2 und L die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Verbindung der Formel III

in der X, Y und Z und Me die obengenannten Bedeutungen haben, umsetzt oder

## b) eine Verbindung der Formel VI

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

in welcher R1, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel VII

$$\begin{array}{c}
R^4 \\
| \\
R^3 - P = CH - R^2 \quad (VII) \\
| \\
R^5
\end{array}$$

in der R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup>, die gleich oder verschieden sein können, den Phenylrest, den p-Carboxyphenylrest, den p-Dimethylaminophenylrest, die Dimethylamino, Piperidino- oder Morpholinogruppe, Alkylreste mit 1 bis 3-C-Atomen oder die Cyclohexylgruppe darstellen, umsetzt.

5. Verfahren zur Herstellung der substituierten Imidazolylmethyloxirane und der substituierten Imidazolylpropene der Formel I gemäß Anspruch 1, in der E den Rest F, Cl oder Br bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel VIII

in welcher  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$  und D die angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel III

in der X, Y, Z und Me die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart von Thionylhalogeniden umsetzt.

6. Fungizides Mittel, enthaltend einen Trägerstoff und ein substituiertes Imidazolylmethyloxiran und/oder ein substituiertes Imidazolylpropen der Formel I

in welcher  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5-C_8$ -Cycloalkenyl, Tetra-R<sup>1</sup> und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5-C_8$ -Cycloalkenyl, Tetra-R<sup>1</sup> und  $R^2$  gleich oder Reste einfach bis hydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können, D den Rest O oder — bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $C_1-C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_3$ -Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch  $C_1-C_3$ -Alkyl,  $C_1-C_3$ -Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch  $C_1-C_3$ -Alkyl substituiertes Mercapto,  $C_1-C_3$ -Acyl,  $C_1-C_3$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1-C_3$ -Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder dessen für Pflanzen verträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex.

7. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge eines substituierten Imidazolylmethyloxirans oder eines substituierten Imidazolylpropens der Formel I

10

15

20

25

30

45

50

55

60

65

in welcher

 $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5 - C_8$ -Cycloalkenyl, Tetrahydropyranyl, Norbornyl, Pyridyl, Naphthyl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei diese Reste einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Phenoxy, Amino, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 4-C-Atomen substituiert sein können,

D den Rest O oder - bedeutet,

E den Rest H, F, Cl oder Br bedeutet,

X, Y und Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1 - C_3$ -Alkyl,  $C_1 - C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_3$ -Alkoxy, Amino, gegebenenfalls durch  $C_1 - C_3$ -Alkyl,  $C_1 - C_3$ -Acyl substituiertes Amino, Mercapto, gegebenenfalls durch  $C_1 - C_3$ -Alkyl substituiertes Mercapto,  $C_1 - C_3$ -Acyl,  $C_1 - C_3$ -Alkoxycarbonyl,  $C_1 - C_3$ -Hydroxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten, wobei X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten,

oder dessen für Pflanzen verträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex auf die Pilze oder durch Pilzbefall bedrohte Materialien, Flächen, Pflanzen oder Saatgüter einwirken läßt.

8. Imidazolylmethyloxiran der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> 4-Fluorphenyl, R<sup>2</sup> 2-Trifluormethylphenyl, D den Rest O, E den Rest H, Y den Rest H und X und Y Chlor bedeuten.

9. Imidazolylpropen der Formel I gemaäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>1</sup> 4-Fluorphenyl, R<sup>2</sup> 2-Chlorphenyl, D den Rest —, E den Rest H, Y den Rest Nitro und X und Y Wasserstoff bedeuten.

10. Imidazolylmethyloxiran der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ 4-Fluorphenyl, R² 2-Chlorphenyl, D den Rest O, E den Rest Chlor, Y den Rest Methoxycarbonyl und X und Y Wasserstoff bedeuten.

- Leerseite -